

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Keiichi SEKI, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HERewith

FOR: LITHIUM SECONDARY CELL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP02/05656, filed June 7, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u>   | <u>Date Filed</u> |
|--|-------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below. |                   |

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-171851	June 7, 2001
Japan	2001-179748	June 14, 2001
Japan	2001-192635	June 26, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 1 年    6 月 2 6 日  
Date of Application:

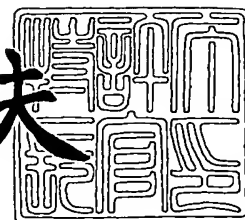
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 1 - 1 9 2 6 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 1 - 1 9 2 6 3 5 ]

出    願                    人                    三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 3 5 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07095

【提出日】 平成13年 6月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 関 敬一

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 小林 光治

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 齋藤 宏之

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100103997

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 035035

    【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

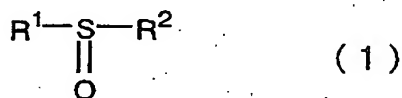
【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納するケースとを有するリチウム二次電池において、正極に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有し、かつ硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記硫黄化合物が下記一般式 (1) で表される請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

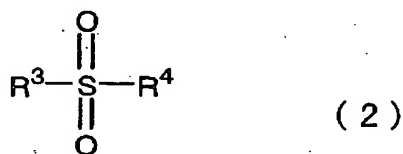
【化 1】



(上記一般式 (1) において、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ独立に、 $\text{X}^1$ 、又は  $\text{O}-\text{X}^1$  を表す。ここで、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  とは互いに連結して、硫黄原子を含有する 5 又は 6 員環を形成していてもよい。但し、 $\text{X}^1$  は、炭素数 1 ～ 9 の鎖状又は環状の飽和炭化水素基、炭素数 1 ～ 9 の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基、又は炭素数 6 ～ 9 の芳香族炭化水素基を表す。)

【請求項 3】 前記硫黄化合物が下記一般式 (2) で表される請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【化 2】



(上記一般式 (2) において、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に、 $\text{X}^2$ 、又は  $\text{O}-\text{X}^2$  を表す。ここで、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  とは互いに連結して、硫黄原子を含有する 5 又は 6 員環を形成していてもよい。但し、 $\text{X}^2$  は、炭素数 1 ～ 9 の鎖状又は環状の飽和炭化水素基、炭素数 1 ～ 9 の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基、又は炭素数 6 ～ 9 の芳香族炭化水素基を表す。)

【請求項 4】 前記硫黄化合物が、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ジフェニルサルファイト、エチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、スルホラン、メチルスルホラン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルフェニル、エチレングリコール硫酸エステル、及び 1, 3-プロパンジオール硫酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 電解質に前記硫黄化合物が含有される請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記電解質が、電解液及びポリマーを含有する請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記硫黄化合物が、電解液 100 重量部に対して、0.001～30 重量部含有されている請求項 5 又は 6 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記有機酸が、2 価以上の有機酸である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 前記有機酸のリチウム塩が、2 価以上の有機酸のリチウム塩である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 正極が集電体と正極材料層とからなり、前記有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩が、正極材料層全重量から前記有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩の重量を除いた重量に対して、0.1～1.0 重量%の範囲で含有されている請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】 前記電池を収納するケースが形状可変性ケースである請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】 前記形状可変性ケースが、ガスバリア層の両面に樹脂層を設け

てなるラミネートフィルムからなるものである請求項 11 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくは、高温保存においても高度の安全性が付与されたりリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

正極、負極、及び電解質を有する電池要素をケース内に密封してなるリチウム二次電池は公知である。

最も一般的なりチウム二次電池は、ケースとして SUS 等の金属からなる剛性を有する金属缶を使用する。

【0003】

近年、このような金属缶を用いたリチウム二次電池に代えて、ガスバリア層の両面に樹脂層が設けられたラミネートフィルムのような、形状可変性を有する外装材をケースに使用したりリチウム二次電池が実用化されている。このようなリチウム二次電池においては、外装材の軽量化、薄型化が可能となるので、電池のさらなる小型化・軽量化、さらには体積エネルギー密度や重量エネルギー密度の向上が可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、リチウム二次電池においては、一般に、高温下で保存すると電池要素を収納するケースの内部圧力が上昇してしまう問題がある。

上記のケースの内部圧力の上昇は、ケースに収納される電池要素の変形を引き起こし、この変形によって電極間、電極・集電体間の密着性が悪くなるため、放電容量の低下をもたらしたり、サイクル特性を悪化させることとなる。特に電池要素を収納するケースが形状可変性ケースの場合は、金属缶と比較して剛性が弱く、電池要素自体を押さえつける力が弱いため、ケースの内部圧力の上昇に伴う

電極の密着性の低下は顕著となる。

【0005】

さらに、形状可変性ケースを用いた場合の前記内部圧力の上昇は、リチウム二次電池の安全性等においても大きな問題を生ずる。すなわち、金属缶をケースに用いた場合は、ケースの剛性が十分に確保されているために、前記内部圧力の上昇によるケースの変形は生じない。しかし、形状可変性を有するケースを用いた場合は、前記内部圧力の上昇によりケースが膨らむこととなる。さらに、内部圧力の上昇が急激である場合や大である場合は、ケースが破裂する危険が生じるのである。また、リチウム二次電池が収納される電子機器は、近年ますます小型化されているために電池の収納スペースをできる限り小さくしたいという要請があるので、このような観点からも前記ケースの膨らみを抑制することは極めて重要である。

【0006】

実際に、リチウム二次電池が電源として用いられる携帯電話等は、猛暑の車中に放置されるような場合がある。この場合、リチウム二次電池は、60～100℃の高温環境下にさらされることとなる。このような事情からも、上記高温下に保存された場合のケースの内部圧力の上昇を抑制することは、電池要素をケースに収納してなるリチウム二次電池、とりわけケースに形状可変性ケースを用いるリチウム二次電池にとって解決しなければならない技術的課題なのである。

【0007】

本発明は上記問題点に鑑みなされたものである。本発明の目的は、高温保存におけるリチウム二次電池のケースの内部圧力の上昇を抑制し、リチウム二次電池の安全性や電池特性を向上させることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等らは、高温保存時におけるケースの内部圧力の上昇を抑制するべく鋭意検討した結果、正極に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有し、かつ硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させることにより、ケースの内部圧力の上昇を抑制できることを見出し本発明を完成した



。すなわち本発明の要旨は、正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納するケースとを有するリチウム二次電池において、正極に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有し、かつ硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有することを特徴とするリチウム二次電池に存する。

#### 【0009】

尚、特開平8-241731号公報、特開平8-241732号公報、特開平8-321312号公報、特開2000-133305号公報、特許第2734978号公報、特許第2766018号公報、特許第2804591号公報には、本発明に用いる硫黄化合物と類似する化合物が開示されている。しかし、これら公報は、正極に有機酸及び／又は有機酸リチウム塩を含有させることについては全く開示されていない。さらにこれら公報は、高温保存時のケースの内部圧力の上昇を抑制するという本発明の課題について記載も示唆もされていない。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明のリチウム二次電池について詳細に説明する。

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納するケースとを有するリチウム二次電池において、正極に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有し、かつ硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有する。

#### 【0011】

正極に含有される有機酸は、特に限定されるものではなく、例えば、酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸、グリオキシル酸、ピルビン酸、アセト酢酸、レブリン酸、フェニル酢酸、ベンゾイルプロピオン酸、安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フタル酸、トリメリト酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸等を挙げることができる。また、有機酸のリチウム塩も特に限定されるものではなく、例えば上記有機酸のリチウム塩を挙げることができる。

#### 【0012】

上記有機酸のうち好ましいのは、2価以上の有機酸である。2価以上とすることによって、ケースの内部圧力の上昇が有効に抑制されるようになる。2価以上の有機酸としては、例えば、2価の有機酸や3価の有機酸を挙げることができる。2価の有機酸としては、例えば、脂肪族飽和ジカルボン酸、脂肪族不飽和ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。脂肪族飽和ジカルボン酸の具体的な化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸等を挙げることができる。脂肪族不飽和ジカルボン酸の具体的な化合物としては、例えば、マレイン酸等を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸の具体的な化合物としては、例えば、フタル酸等を挙げることができる。3価の有機酸としては、例えば、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸等を挙げることができる。

#### 【0013】

また、上記有機酸のリチウム塩も2価以上の有機酸のリチウム塩であることが好ましく、例えば、上記2価、3価の有機酸のリチウム塩を挙げることができる。

本発明に用いられる有機酸としては、シュウ酸、コハク酸を用いるのが好ましく、シュウ酸を用いるのがより好ましい。これらの有機酸は、分子サイズが小さく内部圧力の上昇を抑制する効果大きい。有機酸のリチウム塩も、上記有機酸と同様の理由から、シュウ酸、コハク酸のリチウム塩を用いるのが好ましく、シュウ酸のリチウム塩を用いることがより好ましい。これら有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩と、硫黄と酸素との二重結合を1以上有する硫黄含有化合物とを組み合わせ使用すれば、高温保存時のケースの内部圧力上昇をほとんど完全に抑制することが可能となる。

#### 【0014】

本発明に用いる有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩は、後述する正極材料層全重量から前記有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩の重量を除いた重量に対して通常0.1重量部以上、好ましくは0.2重量部以上、より好ましくは0.3重量部以上、通常1.0重量部以下、好ましくは0.8重量部以下、より好ましくは0.6重量部以下含有される。添加量がこの範囲より少ない場合、高温保存

時のケースの内部圧力上昇の抑制が不十分となる場合がある。また、添加量がこの範囲より多い場合、正極活物質表面が過剰なリチウムイオン非透過性被膜で覆われることになり、電池の充放電特性に悪影響が出る場合がある。

#### 【0015】

上記有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を正極に存在させる方法を以下に述べる。このような方法としては、例えば、有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を適当な溶媒に溶解し、この溶液に正極活物質（後述）を湿潤させた後、溶媒を除去すれば、前記有機酸等を含有した正極活物質を得ることができ、この正極活物質を正極に含有させれば、結果として上記有機酸等を正極中に存在させることができる。

#### 【0016】

また、正極を構成する材料を溶媒に含有させた正極製造用塗料を用いて、これを集電体に塗布し乾燥することによって正極を製造する場合は、この正極製造用塗料に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有させれば、結果として上記有機酸等を正極中に存在させることができる。正極製造用塗料中に上記有機酸等を含有させる方法としては、例えば、上記塗料に用いる溶媒（例えばN-メチルピロリドン）に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を溶解させた後にこの溶液に正極活物質を湿潤させる工程を経て、次に、正極を構成する残りの材料を含有させて塗料化する工程を経る方法を挙げることができる。この方法は、上記湿潤工程と、上記塗料化工程の溶媒が共通するため、湿潤工程後に溶媒を除去する必要が無く、生産効率が向上するため好ましい。生産効率をより向上させる方法としては、有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩と正極を構成する他の材料とを一度に溶媒に投入、混合して正極製造用塗料の塗料化を行う方法を挙げることができる。上記投入は、有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を前記溶媒にそのまま投入しても良いが、正極製造用塗料に用いる溶媒に、有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩をあらかじめ溶解させておき、この溶液を投入してもよい。有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩が固体状の場合は、後者の方法が有効である。

#### 【0017】

本発明のリチウム二次電池は、硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄

化合物を電池要素に含有する。本発明に用いる上記硫黄化合物の性状は、常温・常湿で、液体又は固体であることが好ましい。ここで常温・常湿とは、25℃、50%RHの環境をいう。

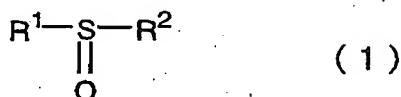
前記硫黄化合物中の硫黄原子と酸素原子の二重結合の数は、1つよりも複数の方がケースの内部圧力の上昇をより有効に抑制する点で好ましい。また、酸素原子と二重結合を形成している硫黄原子にさらに単結合で酸素原子が結合した化合物も、ケースの内部圧力の上昇をより有効に抑制する点で好ましい。

#### 【0018】

前記硫黄化合物は、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0019】

#### 【化3】



#### 【0020】

上記一般式(1)において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に、 $\text{X}^1$ 、又は $\text{O}-\text{X}^1$ を表す。ここで、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ とは互いに連結して、硫黄原子を含有する5又は6員環を形成していてもよい。但し、 $\text{X}^1$ は、炭素数1～9の鎖状又は環状の飽和炭化水素基、炭素数1～9の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基、又は炭素数6～9の芳香族炭化水素基を表す。ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ を、 $\text{X}^1$ に酸素が結合した官能基、すなわち、 $\text{O}-\text{X}^1$ とすることで、ケースの内部圧力の上昇を有効に抑制することができる。

#### 【0021】

前記炭素数1～9の鎖状又は環状の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*t*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、メチル基、エチル基である。

前記炭素数1～9の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニ

ル基、アリル基、ブチニル基、ペンチニル基などを挙げることができる。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、ビニル基である。

#### 【0022】

前記炭素数 6 ～ 9 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基などを挙げることができる。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、フェニル基である。

尚、 $R^1$  及び  $R^2$  の炭素数の合計が 2 ～ 7 個であることがより好ましい。硫黄原子と結合している置換基の立体障害が小さい方が、ケースの内部圧力の上昇が有効に抑制されるためである。

#### 【0023】

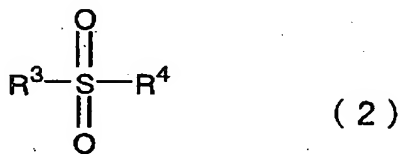
また、 $R^1$  と  $R^2$  とは互いに連結して、硫黄原子を含有する 5 又は 6 員環を形成していてもよい。このようなものとして、例えば、2 価の遊離基である 1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、 $-O-(CH_2)_n-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$  などを挙げることができる ( $n$ 、 $m$  は、通常、それぞれ 2 ～ 4 の整数である。 $n$  は、3 又は 4 であることが好ましく、 $m$  は、2 又は 3 であることが好ましい)。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点からより好ましいのは、硫黄原子と結合する酸素原子が多く、立体障害の小さな  $-O-(CH_2)_3-$ 、 $-O-(CH_2)_2-O-$  である。

#### 【0024】

また、前記硫黄化合物は、下記一般式 (2) で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0025】

#### 【化 4】



#### 【0026】

上記一般式(2)において、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に、 $X^2$ 、又は $O-X^2$ を表す。ここで、 $R^3$ と $R^4$ とは互いに連結して、硫黄原子を含有する5又は6員環を形成していてもよい。但し、 $X^2$ は、炭素数1～9の鎖状又は環状の飽和炭化水素基、炭素数1～9の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基、又は炭素数6～9の芳香族炭化水素基を表す。ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ を、 $X^2$ に酸素が結合した官能基、すなわち、 $O-X^2$ とすることで、ケースの内部圧力の上昇を有効に抑制することができる。

#### 【0027】

$X^2$ としては、前記一般式(1)で説明した $X^1$ と同様のものを用いることができる。また、 $R^3$ と $R^4$ との合計炭素数の好ましい範囲も、 $R^1$ と $R^2$ との合計炭素数の好ましい範囲と同様である。さらに $R^3$ と $R^4$ とが互いに結合して環を形成する場合も、 $R^1$ と $R^2$ とが互いに結合して環を形成する場合と同様のものを用いることができる。

#### 【0028】

本発明における前記硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、メタンスルフィン酸メチル、エタンスルフィン酸エチル、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ジフェニルサルファイト、エチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、スルホラン、メチルスルホラン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルフェニル、エチレングリコール硫酸エステル、1, 3-プロパンジオール硫酸エステル、及び1, 4-ブタンジオール硫酸エステル等を挙げることができる。これらの中で好ましいのは、サルファイト化合物、ジメチルスルホン、メタンスルホン酸メチル、エチレングリコール硫酸エステルであり、特に好ましいのは、ジメチルサルファイト、エチレングリコール硫酸エステルである。これら化合物を選択することによって、本発明の

効果が顕著に発揮される。

#### 【0029】

前記硫黄化合物は、電池要素のどの部分に含有させてもよいが、正極活物質表面に存在させるのがケースの内部圧力の上昇抑制の点で好ましいことから、正極中又は電解質中に含有させることが好ましく、電解質中に含有させることが特に好ましい。正極又は電解質中に含有させることにより、高温保存時のケースの内部圧力の上昇を効果的に抑制することができる。

#### 【0030】

前記硫黄化合物を電解質中に含有させる場合、電解質中に含有される電解液 100 重量部に対して、通常 0.001 重量部以上含有させるが、0.1 重量部以上含有させることが好ましく、0.5 重量部以上含有させることがより好ましく、1 重量部以上含有させることが特に好ましい。また電解液 100 重量部に対して、通常 30 重量部以下含有させるが、15 重量部以下含有させることが好ましく、10 重量部以下含有させることが特に好ましい。添加量がこの範囲より少ないと高温保存時のケース内部圧力の上昇の抑制が不十分となる場合があり、添加量がこの範囲より多いと電解液の電導度が低下して電池の内部抵抗が高くなる場合がある。

#### 【0031】

本発明のリチウム二次電池に用いられる電解質は、通常、電解液を含有するが、電解液及びポリマーを含有することが好ましい。前述したように、前記硫黄化合物は電解質中に含有させることが特に好ましいため、電解質は電解液、ポリマー及び前記硫黄化合物からなることが特に好ましい。ポリマーを含有させることで、電解質が非流動化して保液性が向上し液漏れを防止することができるようになるため、高温保存時の安全性が一層改善される。一方で、ケースの内部圧力が上昇すると、電解質中に含有されるポリマーが電極表面から剥がれることにより内部抵抗が上昇する場合があるので、電解質中にポリマー及び前記硫黄化合物を含有させた場合には、特に高温保存時のケースの内部圧力上昇を抑制する必要性が高くなる。

#### 【0032】

電解液は少なくとも溶質及び非水系溶媒を含有する。

溶質としては、従来公知のリチウム塩のいずれもが使用できる。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 等が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。これらのうちでは、本発明の効果が顕著となる点から、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  が特に好ましい。これら溶質の電解液に対する含有量は、通常  $0.5 \sim 2.5 \text{ mol/l}$  である。

#### 【0033】

非水系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジメトキシエタン等のエーテル類、 $\gamma$ -ブチラクトン等のラクトン類、アセトニトリル等のニトリル類等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、環状カーボネート類、非環状カーボネート類及びラクトン類から選ばれた1種又は2種以上の混合溶液が好ましい。

#### 【0034】

高温保存時のケース内部圧力の上昇を抑制する点から、本発明においては、非水系溶媒に高沸点溶媒を含有させることがより好ましい。高沸点溶媒とは、通常、沸点が  $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲にある溶媒をいうが、好ましくは、沸点が  $180^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、沸点が  $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  の範囲にある溶媒である。上記範囲の沸点を有する溶媒を使用することで、電池の高温保存時の安全性をより確実にすることができる。このような溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（沸点  $243^\circ\text{C}$ ）、プロピレンカーボネート（沸点  $240^\circ\text{C}$ ）及び  $\gamma$ -ブチラクトン（沸点  $204^\circ\text{C}$ ）等を挙げることができる。これら高沸点溶媒を単独で使用してもよく、複数を併用してもよいし、さらには、低沸点溶媒（本発明においては、沸点が  $150^\circ\text{C}$  以下のものをいう。）と併用して用いても良い。尚、「沸点が  $X^\circ\text{C}$ 」とは、圧力  $1 \text{ atm}$  のもとで室温から  $X^\circ\text{C}$  まで加熱



しても蒸気圧が 1 a t m を越えないことを意味する。

【0035】

尚、電解液は、上記溶質、非水系溶媒の他に、安全性や電池特性（例えばサイクル特性）を確保するための添加剤をさらに含有してもよい。

電解質に含有されるポリマーとしては、電解質の保液性をある程度確保できるもので有れば特に制限はなく、例えば、ポリメタクリル酸メチルのようなアクリル系高分子や、アルキレンオキシドユニットを有するアルキレンオキシド系高分子、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフッ素系高分子等を挙げることができる。これらポリマーのうち電解質の保液性を十分に確保する観点から、鎖状に結合した原子からなる分子のうちの任意の 2 原子間に橋をかけるように形成された結合（架橋結合）を有する高分子を用いることが好ましい（本明細書においては、これを「架橋性ポリマー」という）。

【0036】

架橋性ポリマーの基本骨格となる材料としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成させるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系高分子やポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系高分子などの付加重合で生成されるもの等を挙げることができる。

【0037】

本発明においては、スペーサ（詳細は後述）に含浸させてから重合させるのが好ましいことから、重合の制御が容易で重合時に副生成物が発生しない付加重合により生成される高分子を使用することが望ましい。このようなポリマーとしては、アクリル系高分子を挙げることができる。アクリル系高分子は、電池容量やレート特性、機械的強度等の電池特性上からも好ましい材料である。

【0038】

アクリル系高分子としては、アクリロイル基を有するモノマーを重合することにより得られる高分子が特に好ましい。アクリロイル基を有するモノマーとしては

、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリルアミド、2-エトキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールアルキルエーテルアクリレート、2-シアノエチルアクリレートなどモノアクリレート類；1、2-ブタンジオールジアクリレート、1、3-ブタンジオールジアクリレート、1、4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンタンジオールジアクリレート、1、6-ヘキサジオールジアクリレートなどのアルカンジオールジアクリレート類；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどのポリエチレングリコールジアクリレート類；プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレートなどのポリプロピレングリコールジアクリレート類；ビスフェノールFエトキシレートジアクリレート、ビスフェノールFエトキシレートジメタアクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート、イソシアヌル酸エトキシレートトリアクリレート、グリセロールエトキシレートトリアクリレート、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンエトキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールエトキシレートヘキサアクリレート等を挙げることができる。

#### 【0039】

これらの中でも、リチウムイオンの導電性の観点からエチレングリコールユニットを有するポリアクリレート系高分子が特に好ましい。

本発明においては、アクリル系高分子として上記のモノマー成分と他のモノマー成分との共重合体を用いることができる。即ち、モノマー成分として上記のモノマーの他に別の構造を有するモノマーを共存させて重合させてもよい。特に、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有する基を有する

モノマーを共存させると電解質の強度及び保液性が向上する場合がある。このようなモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリルアミド、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの化合物が使用できる。

#### 【0040】

アクリル系高分子を使用する場合の、アクリロイル基を有するモノマーの全モノマーに対する存在率は特に限定されないが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。上記存在率が高い方が、重合速度が早く、電解質の生産性を高めることができる点で有利である。

架橋性ポリマーは、架橋結合を有する。架橋結合は、高分子間を架橋剤によって架橋反応させることによって製造することができる。また、高分子の原料として、反応点を複数有するモノマー（以下、「多官能モノマー」ということがある）を使用することによって製造することができる。好ましくは後者の方法である。

#### 【0041】

後者の方法で架橋性ポリマーを製造する場合、原料として、多官能モノマーの外に、反応点を1つ有するモノマー（以下「単官能モノマー」ということがある）を併用することができる。多官能モノマーと単官能モノマーを併用する場合、多官能モノマーの官能基の当量比は、通常10%以上であり、好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上である。

#### 【0042】

最も好ましい架橋性ポリマーの製造方法としては、アクリロイル基を複数有する多官能モノマーを、必要に応じて、アクリロイル基を1つ有する単官能モノマーと共に重合する方法である。

電解質に含有させるポリマーの含量は、電解質の全重量に対して通常80重量%以下、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。ポリマー含量が多すぎると電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性などの電池特性が低下する傾向がある。一方、ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり非水系溶媒の保持性が低下して流動及び液漏

れが生じることがあるのみならず、電池の安全性を確保できない可能性もあるので、ポリマーの電解質に対する含有量は、通常 0.1 重量%以上、好ましくは 1 重量%以上、更に好ましくは 2 重量%以上、最も好ましくは 5 重量%以上である。

#### 【0043】

非水系溶媒に対するポリマーの割合は、ポリマーの分子量に応じて適宜選択されるが、通常 0.1 重量%以上、好ましくは 1 重量%以上、通常 50 重量%以下、好ましくは 30 重量%以下である。ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり電解液の保持性が低下して流動及び液漏れの問題が生じる傾向がある。ポリマーの割合が多過ぎる場合は、粘度が高くなり過ぎて取り扱いが困難となり、また、電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性等の電池特性が低下する傾向にある。

#### 【0044】

本発明では、電解質にポリマーの原料となるモノマーを含有させた状態で、スパーサ（詳細は後述）の空隙に充填させ、その後前記モノマーを重合させることによって、ポリマーを形成させる方法を用いるのが好ましい。

これらのモノマーを重合する方法としては、例えば、熱、紫外線、電子線などによる手法を挙げることができるが、本発明においては、製造上の容易性から加熱又は紫外線照射によってモノマーを重合させることが好ましい。熱による重合の場合、反応を効果的に進行させるため、含浸させる電解質に熱に反応する重合開始剤をいれておくこともできる。利用できる熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物などが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。尚、ポリマーを得るためには、モノマーの全官能基のうち、通常 30%以上を反応させるが、40%以上を反応させることが好ましく、50%以上を反応させるのがより好ましい。

#### 【0045】

上記電解質は、リチウムイオンによるイオン伝導度の向上のために、正極、負極、及び正極・負極間に配置されることがあるスペーサに含浸させることが好ましい。

スペーサは、通常、正極・負極間の短絡を防止するために用いられる。スペーサは、通常多孔性膜からなる。スペーサとして使用する材料としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたポリオレフィン類、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド等の樹脂の多孔性膜が挙げられる。電解質に対する化学的安定性の点、印加される電圧に対する安定性の点から、好ましくは、ポリオレフィン又は、フッ素置換されたポリオレフィンであり、具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを挙げることができる。これらの中でも特に好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びポリフッ化ビニリデンであり、最も好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンである。無論これらの共重合体や混合物を使用することもできる。

#### 【0046】

スペーサの原料として用いられる樹脂の数平均分子量は、通常1万以上、好ましくは10万以上であり、また通常1000万以下、好ましくは300万以下である。分子量が小さすぎると、その機械的強度が不十分となり、電極の短絡が生じやすい傾向にある。また、分子量が大きすぎると、多孔性膜の空隙内への電解質の含浸が困難になりがちであり、電池の生産効率を低下させ、またレート特性等の電池性能も低下させる傾向にある。さらに、分子量が大きすぎると、後述する可塑剤を混合した後延伸する方法等において製膜が困難になることもある。

#### 【0047】

前述したように、通常、スペーサは多孔性膜である。多孔性膜としては、例えば、多孔性延伸膜、不織布などが挙げられるが、本発明においては延伸によって製造される延伸膜であることがより好ましい。多孔性延伸膜は、不織布よりもさらに膜内の抵抗がより均一になるため、局所的なリチウムの析出、すなわち電極

間短絡の原因となるデンドライトの析出を抑制することができる。

【0048】

多孔性延伸膜の延伸は、一軸又は二軸延伸のいずれであってもよいが、二軸延伸のものを使用するのが好ましい。二軸延伸とすれば、膜の縦・横の機械的強度バランスがよいため、電池製造上の取り扱いが容易となる。

スペーサの空孔率は通常30%以上、好ましくは35%以上、通常80%以下、好ましくは75%以下、さらに好ましくは72%以下である。空孔率が小さすぎると膜抵抗が大きくなりレート特性が悪化する。特に、高レートで使用した際の容量が低下する。一方、空孔率が大きすぎると、膜の機械的強度が低下する結果、電池要素の形状が変化する際に短絡が生じやすくなる。本発明においては、空孔率の大きいほど架橋性ポリマー使用による電解質の保液性の効果が大きくなるため、高温保存での安全性が高くなる。

【0049】

スペーサに存在する空孔の平均孔径は、通常1.0  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.2  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.18  $\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは0.15  $\mu\text{m}$ 以下であり、通常は0.01  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは0.07  $\mu\text{m}$ 以上である。孔径があまりに大きいと短絡が生じやすくなる一方、孔径があまりに小さいと膜抵抗が大きくなり、レート特性等の電池性能が低下する傾向にある。本発明においては、平均孔径の大きいほど架橋性ポリマー使用による電解質の保液性の効果が大きくなるため、高温保存での安全性が高くなる。

【0050】

スペーサの膜厚は通常5  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは7  $\mu\text{m}$ 以上であり、通常50  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは28  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは25  $\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは20  $\mu\text{m}$ 以下である。あまりに膜厚が小さいと、マイルドショート現象による自己放電が生じやすく、あまりに膜厚が大きいとレート特性等の電池特性が不十分になるばかりでなく、体積エネルギー密度が低下する傾向にある。本発明においては、スペーサの膜厚が小さい場合に架橋性ポリマーを使用すると、自己放電が有効に防止される。

【0051】

スパーサは、例えば以下のようにして製造することができる。数平均分子量1万～1000万程度、好ましくは10万～300万の樹脂に不均一分散媒としての可塑剤を混合し、混練した後にシート状に成膜する。さらにこれから溶媒で可塑剤を抽出する工程と所定の倍率で縦横方向いずれかまたは両方に延伸する工程を経ることにより、所望のスパーサを得ることが出来る。

#### 【0052】

本発明のリチウム二次電池の正極は、通常、集電体上に正極材料層が形成されてなる構造であり、前記正極材料層中に、通常、Liを吸蔵・放出し得る正極活物質を含有する。

正極に使用する正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等各種の無機化合物が挙げられる。ここで遷移金属としてはFe、Co、Ni、Mn等が用いられる。具体的には、MnO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、TiO<sub>2</sub>等の遷移金属酸化物粉末、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、TiS<sub>2</sub>、FeS、MoS<sub>2</sub>などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであっても良い。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等の有機化合物を用いることもできる。これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いても良い。これら正極の活物質の粒径は、通常1～30μm、好ましくは1～10μmとする。粒径が大きすぎても小さすぎても、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。

#### 【0053】

上記正極活物質のうち、高性能なリチウム二次電池を得る観点から、正極活物質は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物とすることが好ましい。

本発明においては、正極活物質中に、リチウムニッケル複合酸化物を含有させることが特に好ましい。リチウムニッケル複合酸化物は単位重量あたりの電流容量が大きく、これを用いた電池は容量を高くすることができる。一方で、正極活

物質中に、リチウムニッケル複合酸化物を含有させると、高温保存中のケースの内部圧力の上昇が大きくなるため、正極中に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有させ、かつ前記硫黄化合物を電池要素に含有させることによる効果が顕著に発揮される。

#### 【0054】

リチウムニッケル複合酸化物は、少なくともリチウム及びニッケルを含有する酸化物である。リチウムニッケル複合酸化物としては、例えば、 $\alpha$ - $\text{NaCrO}_2$ 構造等の層状構造を有する、 $\text{LiNiO}_2$ のようなリチウムニッケル複合酸化物が好ましい。具体的な組成としては、例えば、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 等を挙げることができる。この場合、リチウムニッケル複合酸化物は、Niが占めるサイトの一部をNi以外の元素で置換したものであってもよい。Niサイトの一部を他の元素で置換することによって、結晶構造の安定性を向上させることができ、繰り返し充放電する際のNi元素の一部がLiサイトに移動して発生する容量低下が抑制されるため、サイクル特性も向上する。さらに、Niサイトの一部をNi以外の元素で置換することによって、DSC (Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量測定) の発熱開始温度が高温側にシフトするため、電池の温度が上昇した場合のリチウムニッケル複合酸化物の熱暴走反応も抑制され、結果として高温保存時の安全性の向上につながる。

#### 【0055】

Niが占めるサイトの一部をNi以外の元素で置換する際の、該元素（以下、置換元素と表記する）としては、例えば、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等が挙げられる。無論、Niサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Mg、Ga、Mnが挙げられ、更に好ましくはAl、Coが挙げられる。Ni元素の一部をCo、Alで置換することにより、サイクル特性、安全性の改善効果が大きくなる。

#### 【0056】

置換元素によりNiサイトを置換する場合、その割合は通常Ni元素の2.5



モル%以上、好ましくは5モル%以上であり、通常Ni元素の50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。置換割合が少なすぎるとサイクル特性等の改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

#### 【0057】

尚、上記の組成において、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。また、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。

本発明においては、リチウムニッケル複合酸化物は、下記一般式(3)で表される、無置換又はNiサイトがCo及びAlで置換される化合物であることが好ましい。

#### 【0058】

#### 【化5】



一般式(3)中、 $\alpha$ は電池内での充放電の状況により変化する数であり、通常、 $0 \leq \alpha \leq 1.1$ 、好ましくは、 $0.3 \leq \alpha \leq 1.1$ の範囲の数である。また、Xは、通常、 $0.5 \leq X \leq 1$ 、好ましくは、 $0.7 \leq X \leq 0.9$ の範囲の数である。Yは、通常、 $0 \leq Y \leq 0.5$ 、好ましくは、 $0.1 \leq Y \leq 0.3$ の範囲の数である。Yをこの範囲以上とすると容量が低下する一方、この範囲以下とすると効果が不十分となる。Zは、通常、 $0 \leq Z \leq 0.1$ 、好ましくは、 $0 \leq Z \leq 0.05$ の範囲の数である。この範囲以上とすると容量が低下する場合がある。尚、上記のX、Y、Zは、 $0.9 \leq X + Y + Z \leq 1.1$ の関係を満たすが、通常1.0である。前記一般式(3)で表される組成は、Niサイトの一部をCoで置換することにより、前記した通り、サイクル特性、及び安全性の改善効果が大きくなるが、さらにNiサイトの一部をAlで置換することにより更なるサイクル特性、及び安全性の向上が達成される。

#### 【0059】

リチウムニッケル複合酸化物の比表面積は、通常 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$

g 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定は B E T 法に従う。

#### 【0060】

リチウムニッケル複合酸化物の平均 2 次粒径は、通常  $0.1 \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $0.2 \mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは  $0.3 \mu\text{m}$  以上、最も好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以上であり、通常  $300 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $100 \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $50 \mu\text{m}$  以下、最も好ましくは  $20 \mu\text{m}$  以下である。平均 2 次粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

#### 【0061】

正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物を単独で用いても良いが、他のリチウム遷移金属複合酸化物等の他の活物質と併用しても良い。このようなリチウム遷移金属複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物を挙げることができる。リチウムコバルト複合酸化物は、少なくともリチウム及びコバルトを含有する酸化物である。リチウムコバルト複合酸化物は、放電曲線が平坦であるためレート特性に優れる有用な正極材料である。リチウムコバルト複合酸化物としては、例えば、層状構造を有する  $\text{LiCoO}_2$  等を挙げることができる。また、リチウムコバルト複合酸化物は、Co が占めるサイトの一部を Co 以外の元素で置換したものであってもよい。Co サイトを他元素で置換することにより、電池のサイクル特性・レート特性が向上する場合がある。Co が占めるサイトの一部を Co 以外の元素で置換する際の、置換元素としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Sn、Sb、Ge 等が挙げられ、好ましくは Al、Cr、Fe、Li、Ni、Mg、Ga、Zr、Sn、Sb、Ge 更に好ましくは Al、Mg、Zr、Sn である。なお、Co サイトは 2 種以上の他元素で置換されていてもよい。

#### 【0062】

置換元素により Co サイトを置換する場合、その割合は通常 Co 元素の 0.0

3モル%以上、好ましくは0.05モル%以上であり、通常Co元素の30モル%以下、好ましくは20モル%以下である。置換割合が少なすぎると結晶構造の安定性向上が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

#### 【0063】

リチウムコバルト複合酸化物は、通常、充電前の基本的な組成として $\text{LiCoO}_2$ で表されるが、前記したようにCoサイトの一部を他の元素で置換してもよい。また、上記組成式において、少量の酸素欠損、不定性があっても良く、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。さらには、上記組成式において、リチウム量を過剰又は不足にしたりすることができる。

#### 【0064】

リチウムコバルト複合酸化物の比表面積は、通常 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

#### 【0065】

リチウムコバルト複合酸化物の平均二次粒径は、通常 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均二次粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

#### 【0066】

本発明のリチウム二次電池に使用される負極は、通常、集電体の上に負極材料層を形成してなり、前記負極材料層中に、Liを吸蔵・放出し得る負極活物質を通常含有する。

負極活物質としては、炭素系活物質を挙げることができる。炭素系活物質としては、例えば、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、あるいはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、及び結晶セルロース等の炭化物等並びにこれらを一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等を用いることができる。また、これら炭素系活物質は、金属やその塩、酸化物との混合体、被覆体の形であっても利用できる。上記炭素系活物質の他、負極活物質としては、けい素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケルなどの酸化物、あるいは硫酸塩さらには金属リチウムやLi-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cdなどのリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、けい素、錫などの金属なども使用できる。これら負極活物質の粒径は、通常1～50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～30  $\mu\text{m}$ である。あまりに大きすぎても小さすぎても初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。無論、上記した中から選ばれる2種以上の負極活物質を併用してもよい。

#### 【0067】

正極材料層及び負極材料層には、上記の正極活物質、負極活物質の他にバインダーを含有しても良い。活物質100重量部に対するバインダーの場合は、通常0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上、更に好ましくは1重量部以上、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下、更に好ましくは15重量部以下である。バインダーの量が少なすぎると強固な正極及び負極が形成させにくい。バインダーの量が多すぎると、エネルギー密度やサイクル特性が低下する場合がある。

#### 【0068】

バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリア

クリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど各種の樹脂が使用できる。また、上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。また、シリケートやガラスのような無機化合物を使用することもできる。本発明においては、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂を使用することが好ましい。

#### 【0069】

バインダーの重量平均分子量は、通常1000以上、好ましくは10000以上、さらに好ましくは20000以上であり、通常500000以下、好ましくは100000以下、さらに好ましくは30000以下である。低すぎると電極の機械的強度が低下する場合がある。高すぎると、正極製造用塗料（又は負極製造用塗料）を集電体に塗布することにより正極（又は負極）を製造する際の、前記塗料の粘度が高くなり正極材料層（又は負極材料層）の形成が困難になる。

#### 【0070】

また正極材料層及び負極材料層には、必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有しても良い。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属ファイバー、箔などが挙げられる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどを使用できる。

#### 【0071】

正極及び負極に使用される集電体の材料としては、通常、アルミニウム、銅、ニッケル、錫、ステンレス鋼等の金属、これら金属の合金等を用いることができ

る。この場合、正極の集電体としては、通常アルミニウムが用いられ、負極の集電体としては、通常銅が用いられる。集電体の形状は特に制限されず、例えば、板状やメッシュ状の形状を挙げることができる。集電体の厚みは通常  $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  である。薄すぎると機械的強度が弱くなるが、厚すぎると電池が大きくなり、電池の中で占めるスペースが大きくなってしまい、電池のエネルギー密度が小さくなる。

#### 【0072】

正極及び負極の厚さは、それぞれ通常  $1 \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  以上であり、通常は  $500 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $200 \mu\text{m}$  以下である。あまりに厚くても薄くても容量やレート特性等の電池性能が低下する傾向にある。

正極（又は負極）の製造方法には、特に制限はなく、例えば、活物質及び必要に応じて用いられるバインダーや導電材等を溶媒（例えばN-メチルピロリドン）に含有させた正極（又は負極）製造用塗料を集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。また、例えば、溶媒を用いずに、活物質及び必要に応じて用いられるバインダーや導電材等を混練後、集電体に圧着することにより製造することもできる。本発明においては、正極は、正極製造用塗料を用いる前者の方法で製造することが好ましい。前者の方法を採用すれば、有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩が、正極中に均一に存在しやすくなる。尚、有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を正極中に存在させる方法については前述した通りである。

#### 【0073】

本発明のリチウム二次電池は、電池要素をケースに収納してなる。電池要素は、通常、活物質を主成分とする正極及び負極と、電解質とから構成される単位電池要素を基本として形成され、該単位電池要素を長尺に形成してこれを捲き回したり、平板状に形成した該単位電池要素を複数積層したりすることにより形成される。つまり、電池要素の形態としては、例えば、平板状の単位電池要素を複数枚積層した平板積層型、長尺に形成した単位電池要素を平板状となるように捲回した平板状捲回型、さらには、長尺に形成した単位電池要素を円筒状に捲回した円筒捲回型を挙げることができる。本発明においては、生産性及び小型化が可能

である点から、電池要素の形態は、平板状捲回型又は平板積層型であることが好ましい。平板状捲回型や平板積層型の電池要素の場合、これを収納するケースも平板状となるが、このような平板状ケースは、高温保存時のケースの内部圧力の上昇によりその厚さ方向に特に膨れやすいので、前記有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩と、前記硫黄化合物とを使用する効果が特に大きい。

#### 【0074】

以下、平板積層型の電池要素を形状可変性ケースによって密閉収納されたりリチウム二次電池を例として、本発明のリチウム二次電池の具体的形状について説明する。ただし、これらはあくまでも1つの例であり、これらの態様に限定されるものでないことは言うまでもない。

図1は実施の形態に係る電池の分解斜視図、図2はこの電池の要部の断面図、図3は電池要素の概略的な斜視図、図4は電池の斜視図である。

#### 【0075】

この電池は、電池要素1を外装材3の凹部に收容した後、電池要素1の端子部(タブ4a、4b)付近にエポキシ樹脂やアクリル樹脂等の絶縁材料5を注入し、その後外装材2を外装材3に被せ、真空封止により外装材2、3の周縁部2a、3aを接合したものである。

図1の通り、外装材2は平板状である。外装材3は方形箱状の凹部よりなる收容部3bと、この收容部3bの4周縁からフランジ状に外方に張り出す周縁部3aとを有した浅い無蓋箱状のものである。

#### 【0076】

図3の通り、電池要素1は、複数の単位電池要素を厚さ方向に積層したものである。この単位電池要素からは、タブ4a又は4bが引き出されている。正極からの各タブ4a同士は束ねられて(即ち、相互に重ね合わされ)、正極リード21が接合されて正極端子部が形成されている。負極からのタブ4b同士も束ねられ、負極リード21が接合されて負極端子部が形成されている。

#### 【0077】

外装材3の收容部3b内に電池要素1が收容され、絶縁材料5がタブ4a、4b近傍に注入され、正極端子部及び負極端子部近傍の電池要素側面が絶縁材料で

被覆された後、外装材 2 が被せられる。電池要素 1 から延出した 1 対のリード 2 1 は、それぞれ外装材 2、3 の 1 辺部の周縁部 2 a、3 a 同士の合わせ面を通して外部に引き出される。その後、減圧（好ましくは真空）雰囲気下で外装材 2、3 の 4 周縁の周縁部 2 a、3 a 同士が熱圧着、超音波溶着などの手法によって気密に接合され、電池要素 1 が外装材 2、3 内に封入される。その後、絶縁材料 5 は加熱等によって硬化処理に供され、絶縁材料 5 が端子部近傍で完全に固着する。完全に固着する前に外装材は封止されているので、固着時に電池の形状が変化することはほとんどない。端子部（タブ 4 a、4 b）近傍に絶縁材料 5 が充填されると、高温保存時に内部圧力が上昇しても、外装材（ケース）の内部圧力の上昇による電池要素の剥がれを有効に防止でき、さらには短絡も有効に防止される。

#### 【0078】

周縁部 2 a、3 a 同士が接合されることにより、接合片部 4 A、4 F、4 G が形成される。この接合片部 4 A、4 F、4 G は、電池要素 1 を被包している被包部 4 B から外方に張り出している。そこで、この接合片部 4 A、4 F、4 G を被包部 4 B に沿うように折曲する。

さらに、これらの接合片部を接着材や接着テープ（図示略）等によって被包部 4 B の側面に留め付ける（固定される）方法も好適に用いられる。このように構成された電池にあつては、高温保存時における外装材（ケース）の内部圧力の上昇による電池要素の剥がれを有効に防止でき、また電池の側面の強度、剛性を向上させることができる。もちろん、折曲された接合片部が被包部から離反することも防止される。また、電池の側面の強度、剛性が高いので、側面に衝撃を受けた場合でも、活物質に剥れが生じることが防止される。

#### 【0079】

上記の絶縁材料 5 としては、合成樹脂が好適であり、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂などが例示されるが、中でもエポキシ樹脂又はアクリル樹脂が硬化時間が短いので好適である。特に、アクリル樹脂は、電池性能に悪影響を及ぼす可能性が低いので最も好ましい。絶縁材料は、未硬化の流動性のある状態で端子部近傍に供給され、硬化によって完全に端子部近傍で固着する。



## 【0080】

図1においては、絶縁材料は、正極端子部と負極端子部とのそれぞれ別個に供給されているが、高温保存時の安全性を高めるため、正極端子部から負極端子部に亘る電池要素の側面全体を被覆することができる。

図1では、外装材2、3が別体となっているが、本発明では、図5のように外装材2、3が一連一体となっても良い。図5では、外装材3の一辺と外装材2の一辺とが連なり、外装材2が外装材3に対し屈曲可能に連なる蓋状となっている。この外装材2、3が連なる一辺から、収容部3bの凹部が形成されており、この一辺においては接合片部が形成されていない以外は接合片部と同一の構成のものとなる。

## 【0081】

この図5の場合でも、電池要素1を収容部3bに収容した後、電池要素1のタブ4a、4b付近に絶縁材料を注入する。

図1、5では、収容部3bを有した外装材3と平板状の外装材2とが示されているが、本発明では図6のように、それぞれ浅箱状の収容部6b、7bと、該収容部6b、7bの4周縁から張り出す周縁部6a、7aとを有した外装材6、7によって電池要素1を被包してもよい。図6では、外装材6、7が一連体となっているが、前記図1と同様にこれらは別体となってもよい。

## 【0082】

図1、5、6の構成においては、電池要素の収容部が予め形成されているため、電池要素をよりコンパクトに収容でき、また収容自体も容易である。

上記の説明においては、電池要素を収容部に収容した後、端子部近傍に絶縁材料が注入されているが、この場合、周縁部の合わせ面や電池要素と外装材との間に絶縁材料が付着・流入して周縁部の接合を阻害したり、設計通りの電池形状にならなかったりすることがある。そこで、電池要素の端子部近傍に絶縁材料を供給した後に電池要素を収容部に収容することによって、上記の問題点を回避することができる。特に、図6の場合は、電池要素を収容後に絶縁材料を供給しても電池要素の略上半分には絶縁材料は供給できないので、この製造方法は好ましい。一方、この方法においては、絶縁材料が供給された状態のハンドリングが容易

でない電池要素を運搬し、外装材に配置する必要があるので製造時の取り扱いに注意を要する。この点においては前者の方法が好ましいと言える。

#### 【0083】

本発明では、図7のように1枚の平たいシート状の外装材8を中央辺8aに沿って2ツ折り状に折り返して第1片8Aと第2片8Bとの2片を形成し、これら第1片8Aと第2片8Bとの間に電池要素1を介在させ、図8の如く、第1片8Aと第2片8Bの周縁部8b同士を接合して電池要素1を封入してもよい。また、フィルム状の外装材の両端を貼り合わせて筒状とし、内部に電池要素を収納した後、筒の上下をさらに貼り合わせる方法を例示することもできる。

#### 【0084】

これら場合も、電池要素1のタブ4a、4b付近に絶縁材料を付着させる前又は後に、外装材8の第1片8Aと第2片8Bとを重ね合わせて電池要素1を封入する。また、接合片部は被包部に沿って折曲され留め付けられるのが好ましい。

端子部近傍の電池要素側面の被覆においては、特に、正極と負極との間にこれらよりも大きいスペーサを設け、このスペーサのはみ出し部同士を相互に固着するのが好ましい。

#### 【0085】

即ち、電池要素にあっては、例えば図18に示されるように、スペーサ13が正極11及び負極12から若干はみ出させてはみ出し部13aを形成し、正極11と負極12との短絡を防止している。このはみ出し部13a同士を絶縁材料で固着することにより、電池要素が積層方向に拘束されるため、高温保存時における外装材（ケース）の内部圧力の上昇による電池要素の剥がれを有効に防止することができる。無論、絶縁材料は、電池要素の側面全体に亘って供給することができ、また好ましい。

#### 【0086】

絶縁材料を注入するには、図17のように外装材3内に絶縁材料注入装置50のノズル51を挿入し、電池要素1の側端面に絶縁材料を注入するのが好ましい。

この場合、図14、15、16に示すように、タブ4a又は4bを備えた側端

面の両隅角部  $R_1$ 、 $R_6$  と、各タブ 4 a、4 b の付け根の両側  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  のように複数箇所絶縁材料を注入するのが好ましい。注入された絶縁材料は、電池要素側面を毛細管現象等の作用によって正極端子部と負極端子部とを含む一辺全体に浸透する。この注入装置 50 は、複数（6 本）のノズルを備え、絶縁材料を一度に複数注入することができる。

#### 【0087】

また、図 16 の通り、タブ 4 a、4 b の両サイドの付け根部分に絶縁材料を注入する場合、注入点（注入ノズル 51 の中心）はタブ 4 a 又は 4 b から 2 mm 以内とされるのが好ましい。このようにタブ 4 a、4 b の両サイドの付け根に絶縁材料を注入した場合、この絶縁材料ははみ出し部 13 a 同士を固着するだけでなく、前記図 2 の場合と同様に正極端子部及び負極端子部の少なくとも一部が絶縁材料 5 で覆われた構成も併せて得られる。

#### 【0088】

以上の構成にあつては、フィルム状の外装材の貼り合わせによって形成された接合片部を電池要素を被包した被包部に沿って折曲したが、より好ましくは被包部の付け根から折曲する。この場合、接合片部は被包部の付け根で 1 回だけ折曲してもよく、また複数回折曲してもよい。複数回折曲する場合にあつては、接合片部の先端縁が、該接合片部と被包部との間に介在させるように折曲するのが好ましい。これにより、接合片部の先端縁が外気から隔絶され、先端縁から水分や空気等の侵入を防止できる。

#### 【0089】

接合片部を被包部に留め付ける場合に使用することができる接着剤としては、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、ホットメルト系接着剤または合成ゴム系接着剤等が挙げられるが、硬化時間が短く、且つ、非水系電池の製造の際に用いられる露点の低い環境下においても容易に硬化するホットメルト系接着剤が好ましい。

#### 【0090】

以下に単位電池要素の好適な構成について説明する。

図 9 は、このリチウム二次電池要素の単位電池要素の好適な一例を示すもので

ある。この単位電池要素は、正極集電体 22 及び正極材料層 23 からなる正極、電解質を含浸したスペーサ 24、並びに、負極材料層 25 及び負極集電体 26 からなる負極を積層したものである。リチウムデンドライトの析出を抑制するため、負極は正極よりも大きくされる。また、短絡を防止するため、スペーサ 24 は正極及び負極よりも大きくされる。スペーサを正負極よりも大きくすることによって、前述のように、単位電池要素のスペーサーのはみ出し部相互を固着することができる。

#### 【0091】

この単位電池要素を複数個積層して電池要素とするのであるが、この積層に際しては、正極を上側とし負極を下側とした順姿勢（図 9）の単位電池要素と、これとは逆に正極を下側とし負極を上側とした逆姿勢（図示略）の単位電池要素とを交互に積層する。即ち、積層方向に隣り合う単位電池要素は同極同士を（即ち、正極同士及び負極同士）が対面するように積層される。

#### 【0092】

この単位電池要素の正極集電体 22 からは正極タブ 4a が延設され、負極集電体 26 からは負極タブ 4b が延設されている。

図 9 のように正極集電体と負極集電体との間に正極材料層、スペーサ及び負極材料層を積層した単位電池要素の代わりに、図 10 に示すように、正極集電体 15a 又は負極集電体 15b を芯材としてその両面に正極材料層 11a 又は負極材料層 12a を積層してなる正極 11、負極 12 を準備し、この正極 11 と負極 12 とを図 11 の如く電解質を含浸したスペーサ 13 を介して交互に積層して単位電池要素としてもよい。この場合は、1 対の正極 11 と負極 12 との組み合わせ（厳密には正極 11 の集電体 15a の厚み方向の中心から負極 12 の集電体 15b の厚み方向の中心まで）が単位電池要素に相当する。

#### 【0093】

電極の平面形状は任意であり、四角形、円形、多角形等にすることができる。

図 9、10 の通り、集電体 22、26 又は 15a、15b には、通常、リード結合用のタブ 4a、4b が連設される。電極が四角形であるときは、通常図 3 に示すように電極の一辺のサイド近傍に正極集電体より突出するタブ 4a を形成し

、また、負極集電体のタブ 4 b は他サイド近傍に形成する。

#### 【0094】

複数の単位電池要素を積層するのは、電池の高容量化を図る上で有効であるが、この際、単位電池要素それぞれからのタブ 4 a とタブ 4 b の夫々は、通常、厚さ方向に結合されて正極と負極の端子部が形成される。その結果、大容量の電池要素 1 を得ることが可能となる。

タブ 4 a、4 b には、図 2 に示すように、薄片状の金属からなるリード 2 1 が結合される。その結果、リード 2 1 と電池要素の正極及び負極とが電氣的に結合される。タブ 4 a 同士、4 b 同士の結合及びタブ 4 a、4 b とリード 2 1 との結合はスポット溶接等の抵抗溶接、超音波溶着あるいはレーザ溶接によって行うことができる。

#### 【0095】

上記正極リードと負極リードの少なくとも一方のリード 2 1 好ましくは両方のリードとして、焼鈍金属を使用するのが好ましい。その結果、強度のみならず折れ曲げ耐久性に優れた電池とすることができる。

リードに使用する金属の種類としては、一般的にアルミや銅、ニッケルや SUS などを用いることができる。正極のリードとして好ましい材料はアルミニウムである。また、負極のリードとして好ましい材質は銅である。

#### 【0096】

リード 2 1 の厚さは、通常  $1\mu\text{m}$  以上、好ましくは  $10\mu\text{m}$  以上、更に好ましくは  $20\mu\text{m}$  以上、最も好ましくは  $40\mu\text{m}$  以上である。薄すぎると引張強度等リードの機械的強度が不十分になる傾向にある。また、リードの厚さは、通常  $1000\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $500\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $100\mu\text{m}$  以下である。厚すぎると折り曲げ耐久性が悪化する傾向にあり、また、ケースによる電池要素の封止が困難になる傾向にある。リードに後述する焼鈍金属を使用することによる利点は、リードの厚さが厚いほど顕著である。

#### 【0097】

リードの幅は通常  $1\text{mm}$  以上  $20\text{mm}$  以下、特に  $1\text{mm}$  以上  $10\text{mm}$  以下程度であり、リードの外部への露出長さは通常  $1\text{mm}$  以上  $50\text{mm}$  以下程度である。

本発明のリチウム二次電池において、電池要素を収納するケースは、形状可変性を有することが好ましい。形状可変性ケースは、種々の形状の電池を作成しやすい上、ケース自体が薄型且つ軽量ゆえ電池の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度が向上するという利点を有する一方で、金属缶に比べて剛性が不足するため、高温保存時のケースの内部圧力の上昇による、ケース自体の膨れが発生することとなる。従って、形状可変性ケースを用いた場合に有機酸又は有機酸のリチウム塩を正極に含有させ、かつ硫黄化合物を電池要素に含有させる効果が顕著に発揮される。

#### 【0098】

形状可変性ケースの材料としては、アルミニウム、ニッケルメッキした鉄、銅等の金属、合成樹脂等を用いることができる。好ましくは、ガスバリア層と樹脂層とが設けられたラミネートフィルム、特に、ガスバリア層の両面に樹脂層が設けられたラミネートフィルムである。このようなラミネートフィルムは、高いガスバリア性を有すると共に、高い形状可変性と、薄さを有する。その結果、外装材の薄膜化・軽量化が可能となり、電池全体としての容量を向上させることができる。

#### 【0099】

ラミネートフィルムに使用するガスバリア層の材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、金等の金属やステンレスやハステロイ等の合金、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の金属酸化物を使用することができる。好ましくは、軽量で加工性に優れるアルミニウムである。

樹脂層に使用する樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱可塑性エラストマー類、熱硬化性樹脂、プラスチックアロイ等各種の合成樹脂を使うことができる。これらの樹脂にはフィラー等の充填材が混合されているものも含んでいる。

#### 【0100】

具体的なラミネートフィルムの構成としては、図12(A)に示すように、ガスバリア層40と樹脂層41が積層されたものを使用することができる。また、さらに好ましいラミネートフィルムは、図12(B)に示すようにガスバリア層40の外側面に外側保護層として機能するための合成樹脂層41を設けると共に

、内側面に電解質による腐蝕やガスバリア層と電池要素との接触を防止したりガスバリア層を保護するための内側保護層として機能する合成樹脂層 42 を積層した三層構造体としたものである。

#### 【0101】

この場合、外側保護層に使用する樹脂は、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、非晶性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等耐薬品性や機械的強度に優れた樹脂が望ましい。

内側保護層としては、耐薬品性の合成樹脂が用いられ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を用いることができる。

#### 【0102】

また、ラミネートフィルムは、図 13 に示すようにガスバリア層 40 と保護層形成用合成樹脂層 41、耐蝕層形成用合成樹脂層 42 間にそれぞれ接着材層 43 を設けることもでき、また好ましい。さらにまた、外装材同士を接着するために、複合材の最内面に溶着可能なポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂からなる接着層を設けることもできる。これらの金属、合成樹脂あるいは複合材を用いてケースが形成される。ケースの成形はフィルム状体の周囲を融着して形成してもよく、シート状体を真空成形、圧空成形、プレス成形等によって絞り成形してもよい。また、合成樹脂を射出成形することによって成形することもできる。射出成形によるときは、ガスバリア層はスパッタリング等によって形成されるのが通常である。

#### 【0103】

形状可変性ケースに用いる外装材に凹部よりなる収容部を設けるには絞り加工等によって行うことができる。また、外装材は、加工が容易である点でフィルム状のものを使用するのが好ましい。

形状可変性ケースの厚さは、通常  $0.01\mu\text{m}$  以上、好ましくは  $0.02\mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは  $0.05\mu\text{m}$  以上であり、通常  $1\text{mm}$  以下、好ましくは  $0.5\text{mm}$  以下、さらに好ましくは  $0.3\text{mm}$  以下、さらに好ましくは  $0.2\text{mm}$

m以下、最も好ましくは0.15mm以下とする。薄いほど電池がより小型・軽量化できるが、あまりに薄いと、高温保存時のケースの内部圧力の上昇により破裂する危険性が大きくなるだけでなく、十分な剛性の付与ができなくなったり密閉性が低下する可能性もある。

#### 【0104】

電池要素がケースに収納されてなるリチウム二次電池全体の厚さは、通常5mm以下、好ましくは4.5mm以下、さらに好ましくは4mm以下である。このような薄型のリチウム二次電池に対して本発明の効果は特に大きい。ただし、あまりに薄い電池は、容量が小さすぎたり、製造が困難だったりするので、通常0.5mm以上、好ましくは1mm以上、さらに好ましくは2mm以上である。

#### 【0105】

尚、電池の機器への装着等の利便を図るため、形状可変性ケースに電池要素を封入し好ましい形状に成形後、必要に応じてこれら複数のリチウム二次電池をさらに剛性を持つ外装ケースに収納することも可能である。

本発明のリチウム二次電池が電源として使用される電気機器としては、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）等を挙げることができる。

#### 【0106】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更し実施することができる。なお組成中の部は、重量部を示す。

##### 【実施例1】



下記のようにして、正極、負極、及び電解質形成用の塗料を製造した。

【0107】

まず、以下の組成で、正極製造用塗料を調製した。

【0108】

【表1】

正極製造用塗料の組成

・ リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )	27部
・ $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	63部
・ アセチレンブラック	5部
・ ポリフッ化ビニリデン	5部
・ シュウ酸	0.4部
・ N-メチル-2-ピロリドン	80部

上記の原料をプラネタリーミキサータイプの混練機により2時間混練し正極製造用塗料とした。次に上記の正極製造用塗料を  $15\mu\text{m}$  厚のアルミニウム集電体基材上に、エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された正極材料層を作成した。ついで、ロールプレス(カレンダー)をもちいて圧密することによって電極シートを製作した。この後、電極シートから電極を切り出し、正極とした。正極活物質の重量は  $10\text{mg}/\text{cm}^2$  であった。

【0109】

次に、以下の組成で、負極製造用塗料を調製した。

【0110】

【表2】

負極製造用塗料の組成

・ グラファイト (粒径 $15\mu\text{m}$ )	90部
・ ポリフッ化ビニリデン	10部
・ N-メチル-2-ピロリドン	100部

上記の原料を、プラネタリーミキサータイプの混練機により2時間混練し負極製造用塗料とした。次に上記の負極製造用塗料を  $20\mu\text{m}$  厚の銅集電体基材上に

エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された負極材料層を作成した。ついで、ロールプレス（カレンダー）を用い圧密することによって電極シートを作製した。この後、電極シートから電極を切り出し、負極とした。

#### 【0111】

尚、上記の正極・負極の製造例においては、（正極の充電容量）／（負極の充電容量）＝0.93となるように、正極材料層及び負極材料層の膜厚を調整した。ここで、負極の充電容量は、対極Liを用い1.5V～3mVまで充電したときの負極単位重量あたりの容量（mAh/g）を基準とした。

一方、下記組成を混合・攪拌して溶解し、電解質形成用の塗料を製造した。

#### 【0112】

#### 【表3】

#### 電解質形成用塗料の組成

・電解液	925部
1M濃度のLiPF <sub>6</sub> を含有するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの混合液（体積比率；エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート＝1：1）	
・テトラエチレングルコールジアクリレート	44部
・ポリエチレンオキシドトリアクリレート	22部
・ジメチルスルホキシド	9.3部※
・重合開始剤	2部
・添加剤（無水コハク酸）	9部

※…ジメチルスルホキシドは電解液100部に対して1.0部の割合で含有させた。

#### 【0113】

上記のようにして準備した正極、負極に電解質形成用の塗料を塗布し、別途電解質形成用の塗料に浸した高分子多孔質フィルム（スペーサ）を用意し、このフィルムを正極と負極との間に挟んだ後、90℃で10分加熱することにより、電解質形成用の塗料中のテトラエチレングルコールジアクリレート及びポリエチレ

ンオキシドトリアクリレートを重ねさせた。これによって、活物質とバインダーを含み集電体上に形成された正極、負極を有し、該正極と負極との間に非流動化された電解質を有する平板状の単位電池要素を製造した。

#### 【0114】

上記の単位電池要素の正極集電体、負極集電体の端子部に電流を取り出すリード線を接続した。こうして得られた電池要素を、 $0.34 \text{ mA/cm}^2$ で電池電圧  $4.2 \text{ V}$  まで充電した。その後、前記電池要素をアルミニウム膜の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムを対向成形した袋状ケースに収容して、図8に示すように、ラミネートフィルムを真空シールで封入して、平板状のリチウム二次電池Aを作製した。

#### 【0115】

高温保存におけるリチウム二次電池の膨れ評価は、リチウム二次電池Aを  $90^\circ\text{C}$ ・4時間保存した後、ラミネートフィルムのふくれ具合を目視で、「無し」、「小」、「中」、「大」の4段階に評価することによって行った。

リチウム二次電池Aの初期容量は、電池電圧  $4.2 \text{ V}$  まで充電された試料を  $0.34 \text{ mA/cm}^2$ で電池電圧  $3.0 \text{ V}$  まで放電し、そのときの放電容量を測定した。

#### [実施例2]

実施例1において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをテトラメチレンスルホキシドに変えた以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池Bを作製した。

#### [実施例3]

実施例1において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをジメチルサルファイトに変えた以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池Cを作製した。

#### [実施例4]

実施例1において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをエチレンサルファイトに変えた以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池Dを作製した。

## [実施例 5]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをジメチルスルホンに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 E を作製した。

## [実施例 6]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをスルホランに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 F を作製した。

## [実施例 7]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをメタンスルホン酸メチルに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 G を作製した。

## [実施例 8]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドを 1, 3-プロパンスルトンに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 H を作製した。

## [実施例 9]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドを硫酸ジエチルに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 I を作製した。

## [実施例 10]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをエチレングリコール硫酸エステルに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 J を作製した。

## [比較例 1]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドを添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池  $\alpha$  を作製した。

## [実施例 11]

実施例 7 において、正極中のシュウ酸の含有量を 0.3 部としたこと、以外は実施例 7 と同様にして、リチウム二次電池 K を作製した。

[実施例 12]

実施例 7 において、正極中のシュウ酸の含有量を 0.6 部としたこと、以外は実施例 7 と同様にして、リチウム二次電池 L を作製した。

[実施例 13]

実施例 7 において、正極中のシュウ酸の含有量を 1.0 部としたこと、以外は実施例 7 と同様にして、リチウム二次電池 M を作製した。

[実施例 14]

実施例 7 において、メタンスルホン酸メチルの含有量を 0.5 部としてこと、及び正極中のシュウ酸の添加量を 0.6 部としたこと、以外は実施例 7 と同様にして、リチウム二次電池 N を作製した。

[実施例 15]

実施例 7 において、メタンスルホン酸メチルの含有量を 5.0 部としてこと、及び正極中のシュウ酸の添加量を 0.6 部としたこと、以外は実施例 7 と同様にして、リチウム二次電池 O を作製した。

[比較例 2]

実施例 1 において、ジメチルスルホキシドを添加しなかったこと、及び正極中のシュウ酸も添加しなかったこと、以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池  $\beta$  を作製した。

[比較例 3]

実施例 1 において、ジメチルスルホキシドを添加しなかったこと、及び正極中のシュウ酸の含有量を 0.8 部としたこと、以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池  $\gamma$  を作製した。

[比較例 4]

実施例 1 において、ジメチルスルホキシドを添加しなかったこと、及び正極中のシュウ酸の含有量を 1.0 部としたこと、以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池  $\delta$  を作製した。

【0116】

表—1には、リチウム二次電池A～J及びリチウム二次電池 $\alpha$ の、高温保存におけるリチウム二次電池の膨れ評価結果、及び初期容量を示す。但し、初期容量は、電池A（実施例1）の初期容量を100として、電池B以降は、電池Aに対する相対値として示した。これは表—2、表—3においても同様である。

表—2には、リチウム二次電池G、K～Oの、高温保存におけるリチウム二次電池の膨れ評価結果、及び初期容量の相対値を示す。

【0117】

表—3には、リチウム二次電池 $\alpha \sim \delta$ の、高温保存におけるリチウム二次電池の膨れ評価結果、及び初期容量の相対値を示す。

【0118】

【表4】

表 — 1

	電池	添加した硫黄化合物	添加量 (電解液 に対する 添加量)	高温保存 時のリチ ウム二次 電池の膨 れ	初期電 池容量 (相対 値)
実施例1	A	ジメチルスルホキシド	1.0部	中	100
実施例2	B	テトラメチレンスルホキシド	1.0部	中	101
実施例3	C	ジメチルサルファイト	1.0部	小	101
実施例4	D	エチレンサルファイト	1.0部	中	101
実施例5	E	ジメチルスルホン	1.0部	小	102
実施例6	F	スルホラン	1.0部	小	101
実施例7	G	メタンスルホン酸メチル	1.0部	小	102
実施例8	H	1,3-プロパンスルトン	1.0部	中	101
実施例9	I	硫酸ジエチル	1.0部	中	100
実施例10	J	エチレングリコール硫酸エス テル	1.0部	無し	101
比較例1	$\alpha$	無し	—	大	100

【0119】

【表 5】

表—2

	電池	硫黄化合物の添加量（電解液に対する添加量）	シュウ酸の添加量	高温保存時のリチウム二次電池の膨れ	初期電池容量（相対値）
実施例 11	K	1.0部	0.3部	中	103
実施例 7	G	1.0部	0.4部	小	102
実施例 12	L	1.0部	0.6部	無し	100
実施例 13	M	1.0部	1.0部	無し	95
実施例 14	N	0.5部	0.6部	小	101
実施例 15	O	5.0部	0.6部	無し	102

【0120】

【表 6】

表—3

	電池	硫黄化合物	シュウ酸の添加量	高温保存時のリチウム二次電池の膨れ	初期電池容量（相対値）
比較例 2	$\beta$	無添加	無添加	大	103
比較例 1	$\alpha$	無添加	0.4部	大	100
比較例 3	$\gamma$	無添加	0.8部	中	96
比較例 4	$\delta$	無添加	1.0部	小	93

【0121】

表—1の結果より、正極中のシュウ酸を一定量とした場合には、以下のことがいえる。まず、実施例1～10と比較例1との結果から、電解液に硫黄化合物を含有しない場合は高温保存時のリチウム二次電池の膨れが「大」となる一方で、電解液中に、硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を含有させることにより、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを「中」、「小」、「無し」に抑えることができる。換言すれば、正極にシュウ酸を含有させるだけでは、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを十分に抑制できないことがわかる。第二に、実施例1と実施例5との比較、及び実施例2と実施例6との比較から、分子内の硫黄と酸素との二重結合の数を1つから2つにすることによって、高温保存時のリチウム二次電池の膨れをさらに低減させることができる。第三に、実施例1と実施例3との比較、実施例6と実施例10との比較から、硫黄と酸素と二重結合を形成している硫黄にさらに酸素を結合させることにより、高温保存時のリチウム二次電池の膨れをさらに低減させることができる。第四に、実施例1～10

と比較例 1 との初期の電池容量の測定結果から、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物をリチウム二次電池に含有させても、リチウム二次電池としての基本特性が悪化しないこともわかる。

#### 【0122】

表一 2 の結果より、電解質中への硫黄化合物の添加量と正極中へのシュウ酸の添加量との関係について、以下のことがいえる。まず、実施例 11、7、12、及び 13 の比較から、電解質中の硫黄化合物の含有量を一定とした場合には、正極中のシュウ酸の添加量を 0.3 部から 1.0 部と増加させることによって、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを「中」から「無し」へと低減することができる。一方、実施例 14、12、及び 15 の比較から、正極中のシュウ酸を 0.6 部と一定にした場合、電解質中の硫黄化合物の添加量を 1.0 部以上とすれば、高温保存時のリチウム二次電池の膨れをほぼ完全に抑制することができる。さらに、実施例 11、7、12 の結果から、電解質中の硫黄化合物を 1.0 部とした場合に、正極中のシュウ酸を 0.3 ～ 0.6 部と変化させても、また、実施例 14、12、15 の結果から、正極中のシュウ酸を 0.6 部とした場合に、電解質中の硫黄化合物を 0.5 ～ 5.0 部と変化させても、リチウム二次電池としての基本特性が悪化しないこともわかる。尚、硫黄化合物を 1.0 部、正極中のシュウ酸を 1.0 部とした場合（電池 M）は、電池 K、G、L、N、O を比較して、初期電池容量は、低くなるが高温保存時のリチウム二次電池の膨れをほぼ完全に抑制することができるので、リチウム二次電池として総合的にバランスがとれたものとなっている。

#### 【0123】

表一 3 の結果より、電解質中に硫黄化合物を含有させない場合は、正極中のシュウ酸の含有量が 0.4 部までは、高温保存時のリチウム二次電池の膨れの抑制は見られないが、前記含有量が、0.8 部、1.0 部と増加すると、前記膨れが「中」、「小」と抑制されていく。この結果から、正極中へのシュウ酸含有量をさらに多くすれば、高温保存時のリチウム二次電池の膨れをほぼ完全に抑制できると予想される。しかしながら、電池の初期容量に着目すると、シュウ酸の含有量の上昇は初期容量の低下につながるということがわかる。従って、高温保



存時のリチウム二次電池の膨れを抑制しつつ、高容量のリチウム二次電池を得るためには、正極中へのシュウ酸の含有に加えて電解質中への硫黄化合物の含有が必要となる。

【0124】

【発明の効果】

本発明によれば、正極中に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有させ、かつ硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させることにより、初期容量、レート特性、サイクル特性を損なうことなく安全性、保存特性に優れるリチウム二次電池を得ることができる。特に、高温保存時におけるリチウム二次電池のケースの内部圧力の上昇を抑制し、高温保存時の安全性に優れ、初期電池容量に優れるリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施の形態に係る電池の分解斜視図である。

【図2】

実施の形態に係る電池の要部の断面図である。

【図3】

実施の形態に係る電池の電池要素を示す斜視図である。

【図4】

実施の形態に係る電池の斜視図である。

【図5】

別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図6】

さらに別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図7】

さらに異なる実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図8】

図7の実施の製作途中の平面図である。

【図9】

単位電池要素の模式的な斜視図である。

【図 1 0】

正極又は負極の模式的な断面図である。

【図 1 1】

電池要素の模式的な断面図である。

【図 1 2】

(A) , (B) 図はそれぞれ外装材を構成する複合材の一例を示す縦断面図である。

【図 1 3】

外装材を構成する複合材の他の例を示す縦断面図である

【図 1 4】

別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図 1 5】

図 1 4 の状態を模式的に示す平面図である。

【図 1 6】

図 1 5 の要部の拡大図である。

【図 1 7】

絶縁材料の注入状態を示す断面図である。

【図 1 8】

電池要素のタブ部分の拡大断面図である。

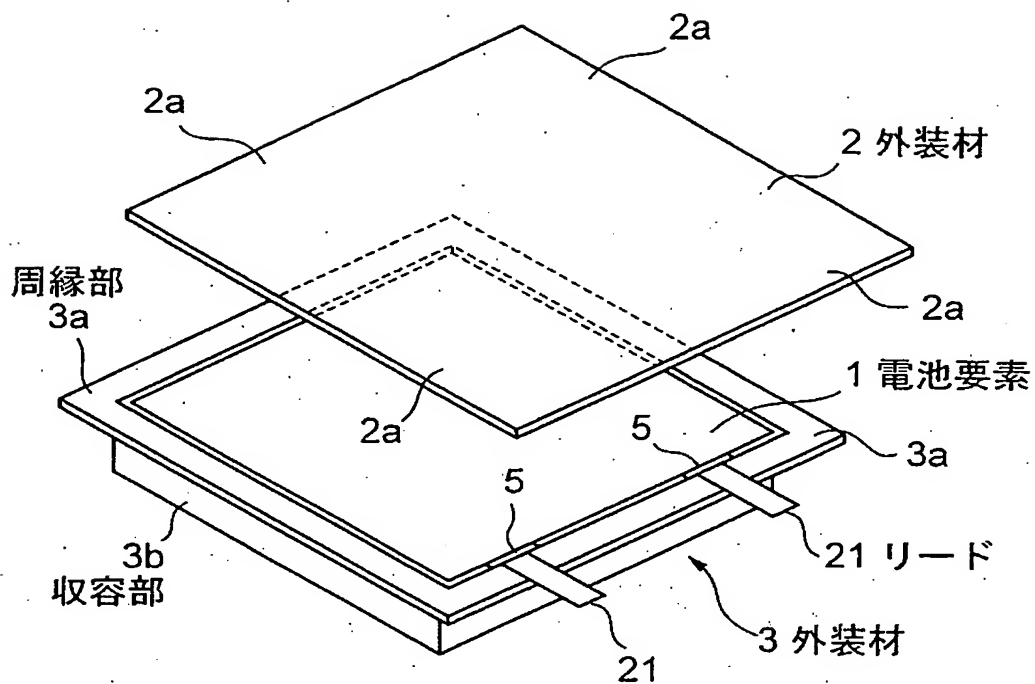
【符号の説明】

- 1 電池要素
- 2、3、6、7、8 外装材
- 4 a、4 b タブ
- 4 A、4 F、4 G 接合片部
- 4 B 被包部
- 5 絶縁材料
- 1 1 正極
- 1 1 a 正極材料層

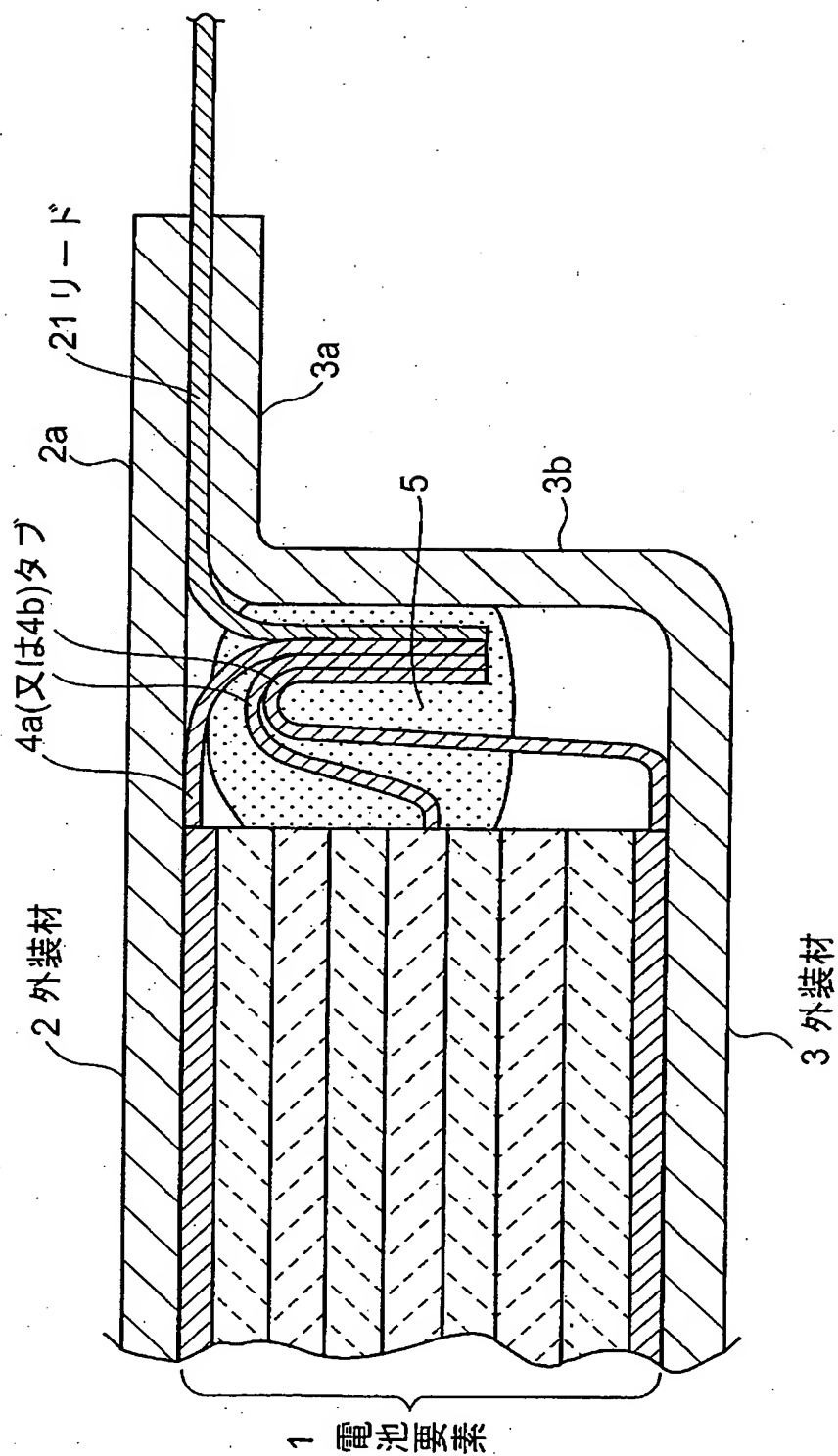
- 1 2 負極
- 1 2 b 負極材料層
- 1 3 スペーサ（非流動性電解質層）
- 1 5 a 正極集電体
- 1 5 b 負極集電体
- 2 1 リード
- 2 2 正極集電体
- 2 3 正極材料層
- 2 4 スペーサ（電解質層）
- 2 5 負極材料層
- 2 6 負極集電体
- 4 0 金属層
- 4 1、4 2 合成樹脂層
- 4 3 接着剤層
- 5 0 注入装置
- 5 1 ノズル

【書類名】 図面

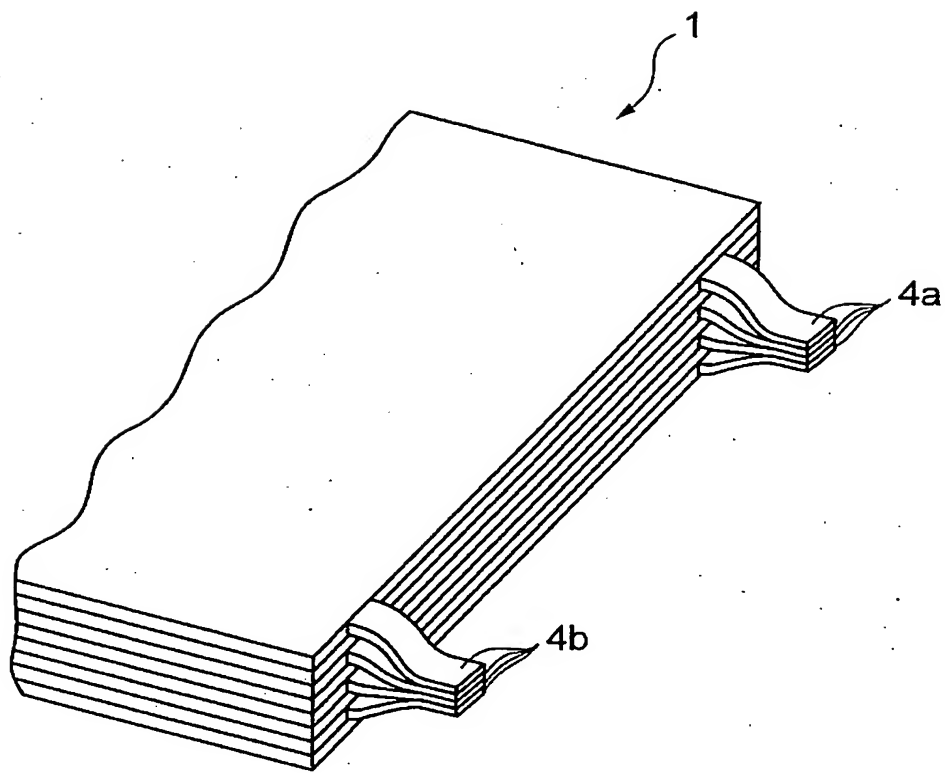
【図 1】



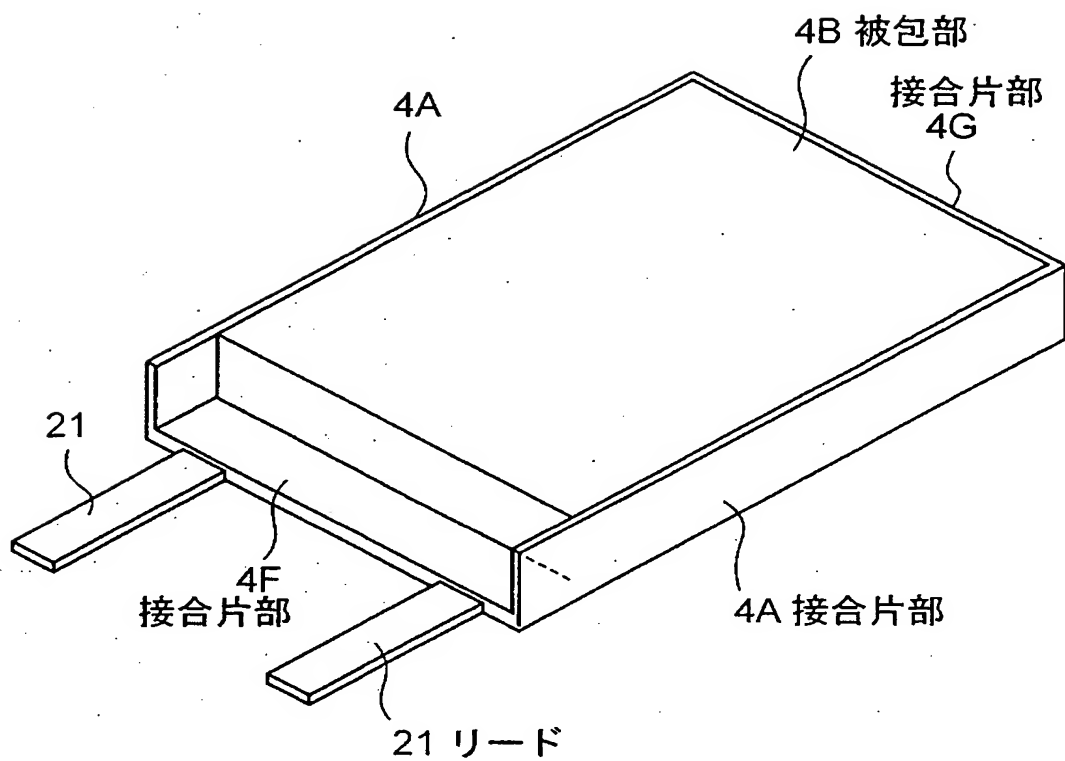
【図2】



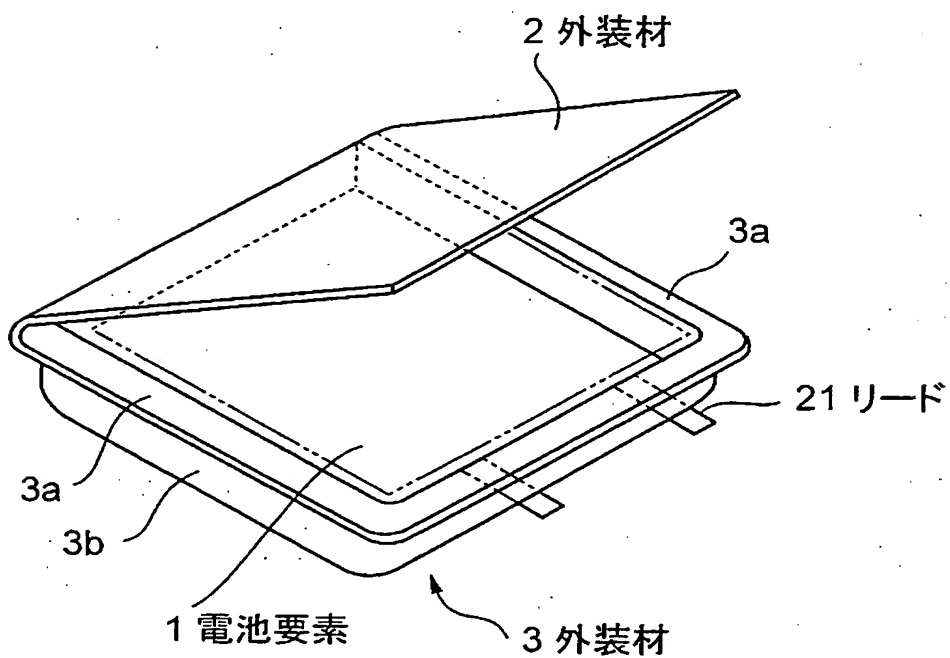
【図 3】



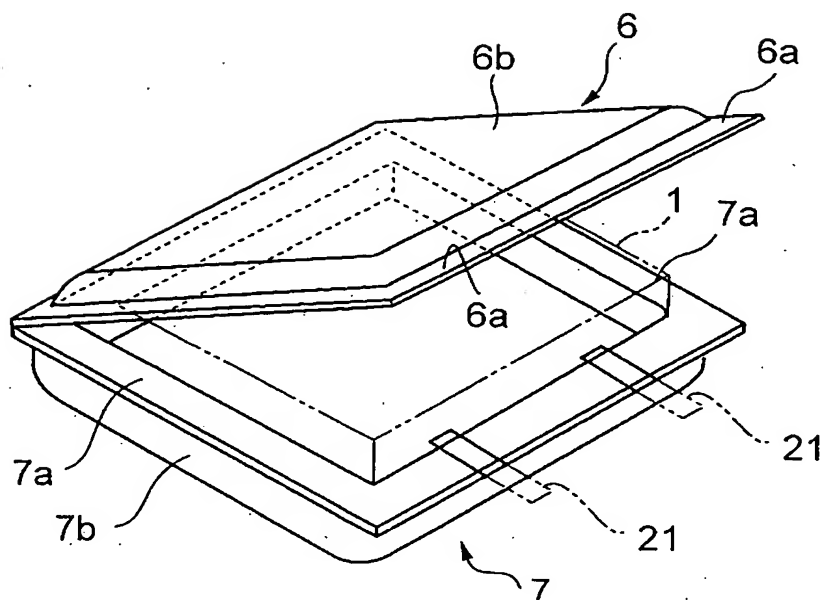
【図 4】



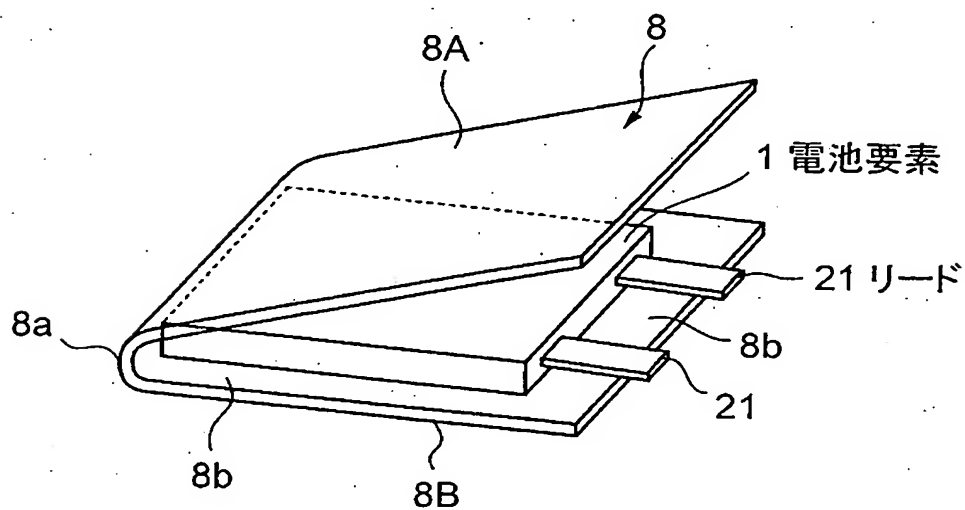
【図 5】



【図 6】

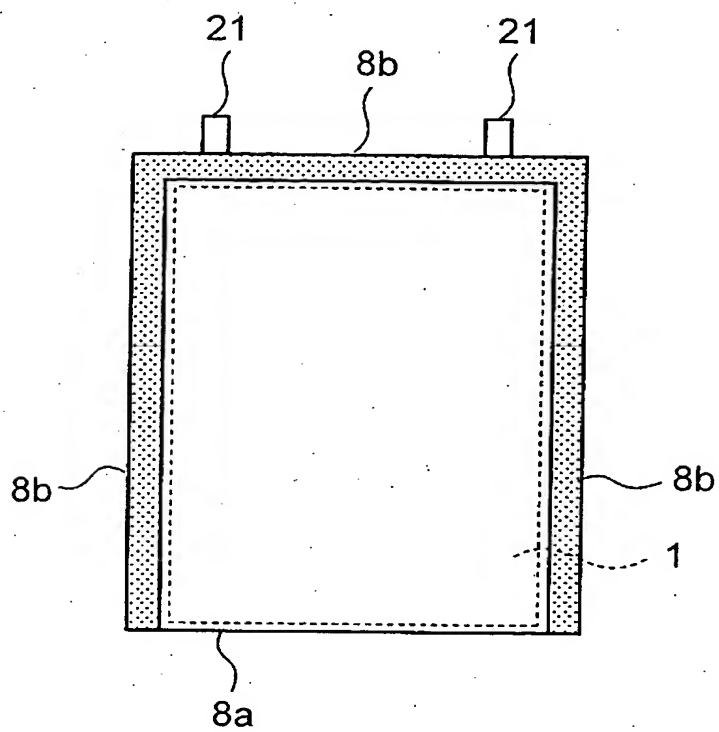


【図 7】

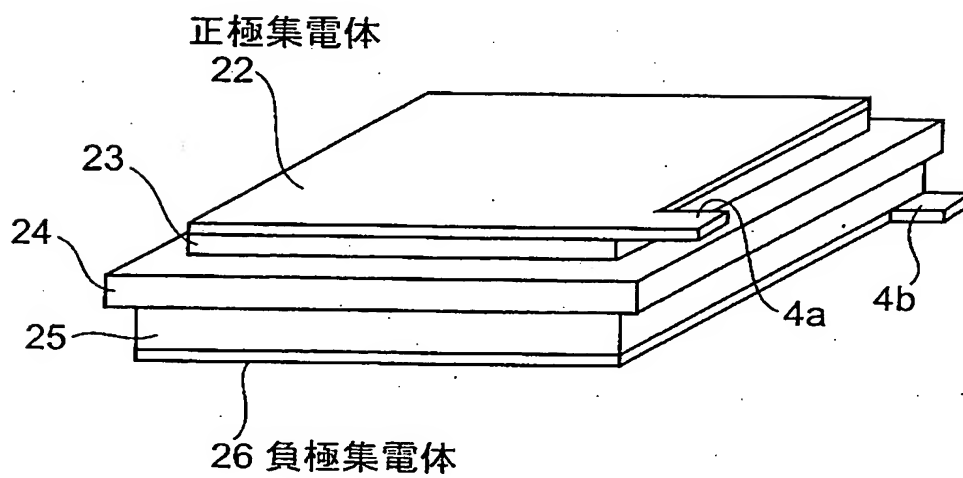




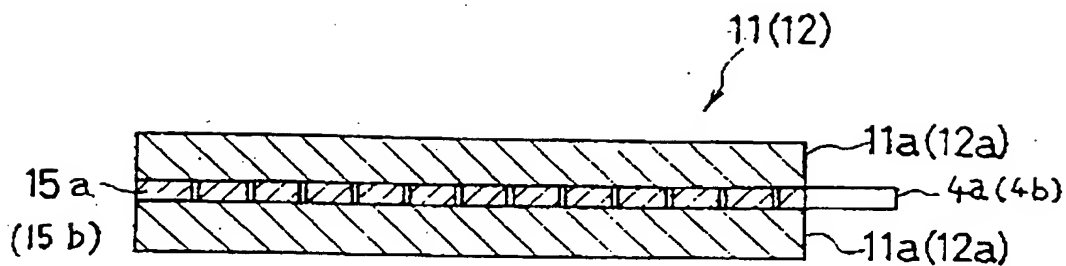
【図 8】



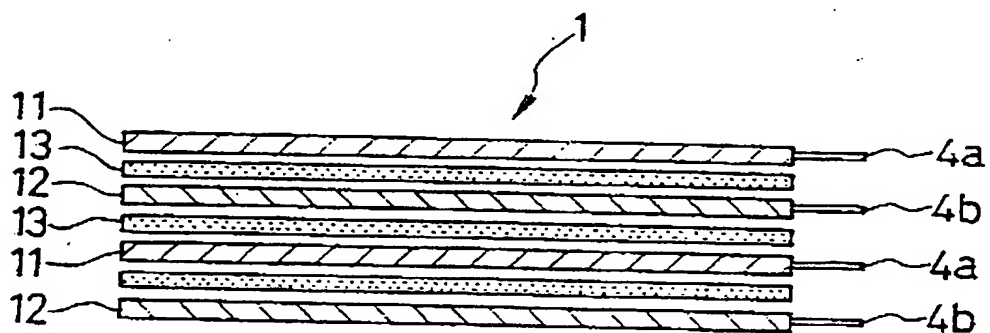
【図 9】



【図 10】

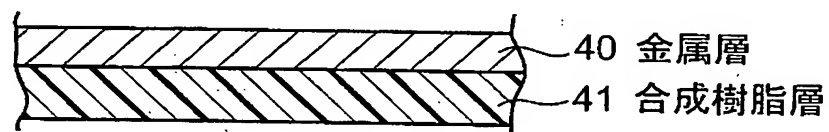


【図 11】

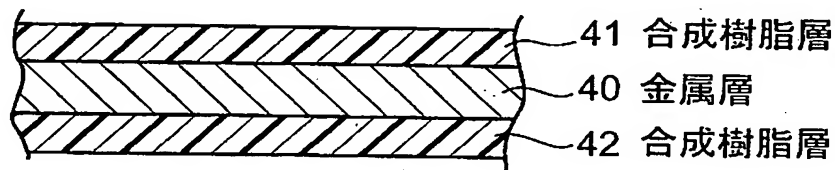


【図 12】

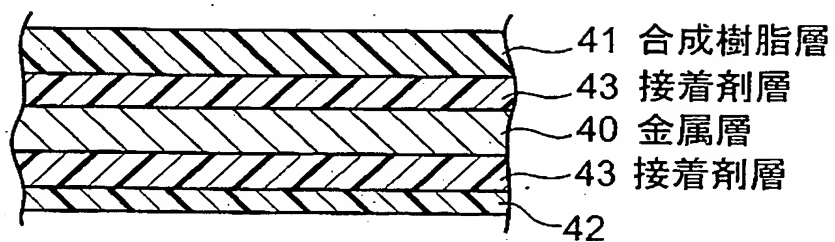
(A)



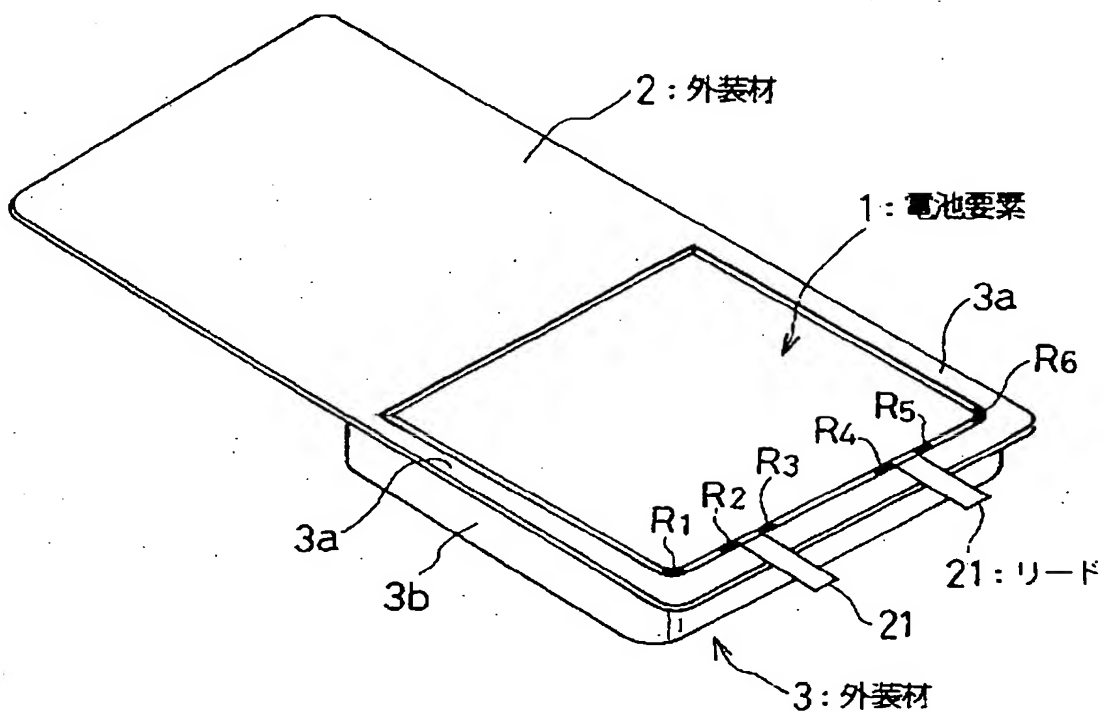
(B)



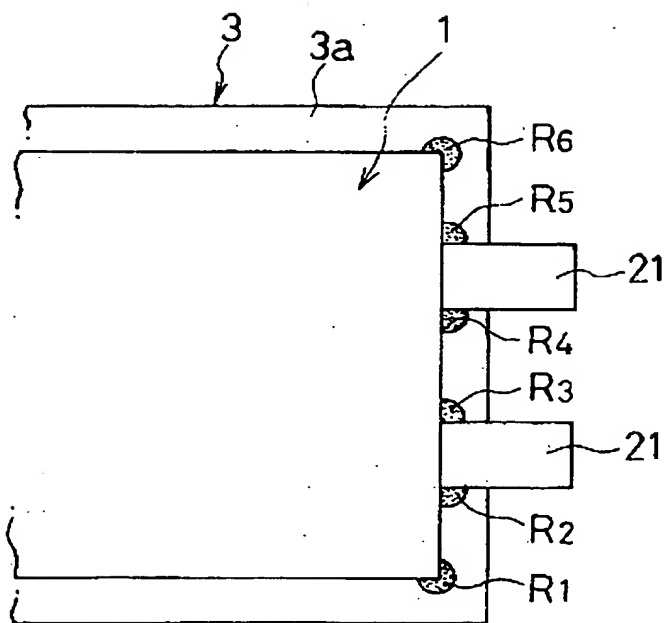
【図 13】



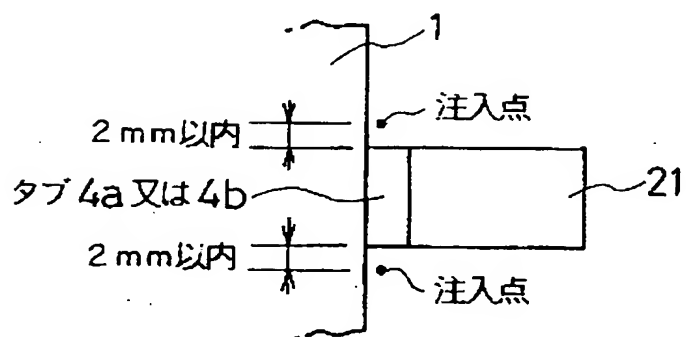
【図 14】



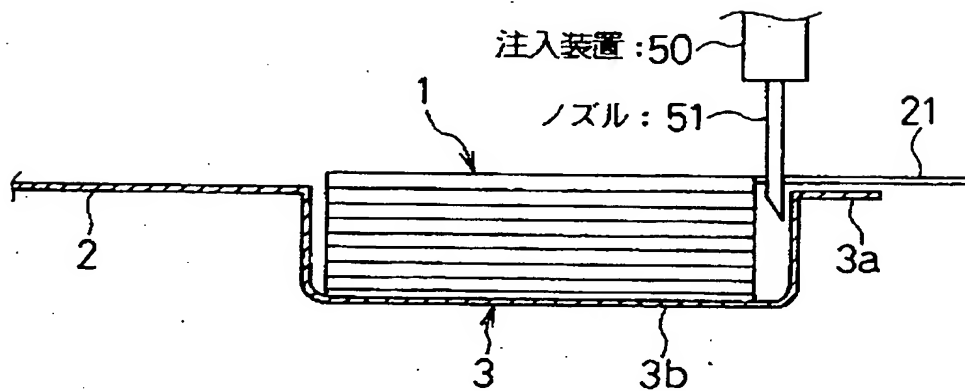
【図15】



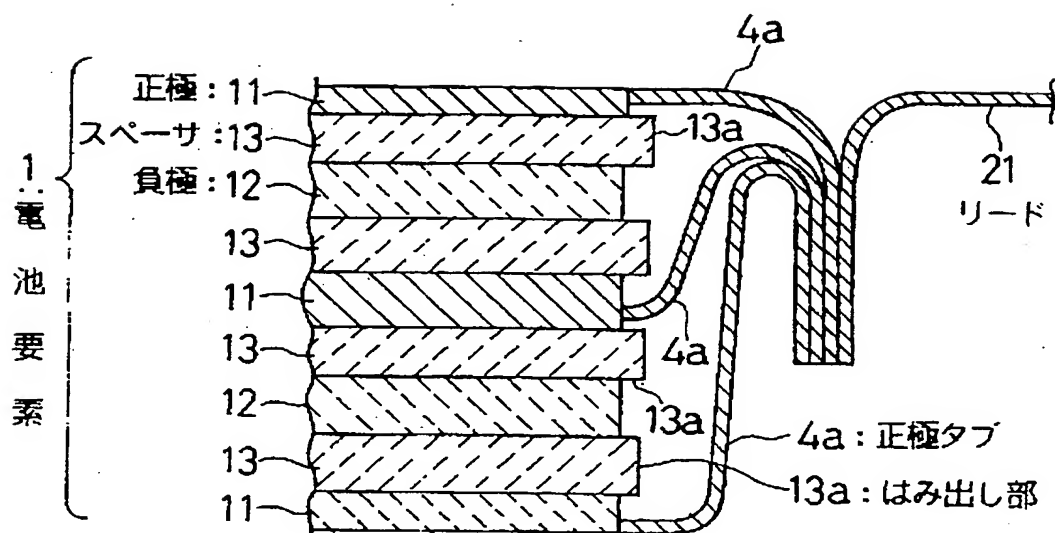
【図16】



【図17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存時のリチウム二次電池のケースの内部圧力の上昇を抑制し、安全かつ高性能なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納するケースとを有するリチウム二次電池において、正極に有機酸及び／又は有機酸のリチウム塩を含有させ、かつ硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 1 9 2 6 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社